

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169527

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08F246/00

C08F297/00

(21)Application number : 11-283469

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : IGAWA KATSUHIRO
CHINO KEISUKE

(30)Priority

Priority number : 10281038

Priority date : 02.10.1998

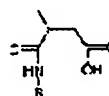
Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER, THERMOPLASTIC RESIN, AND THEIR PRODUCTION

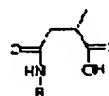
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer which can repeatedly undergo thermotropical crosslinking and de-crosslinking and can develop very easily sufficient rubber properties at a practically durable high temperature, which elastomer has carbonyl-containing groups and heterocyclic amine containing groups as the side chains and has the capability of hydrogen bonding.

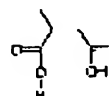
SOLUTION: It is desirable that the carbonyl-containing group is at least one selected from among an amido, an ester group, an imido, and a carboxyl, and it is also desirable that it has at least one of groups of formulae I, II, III, IV and V. In the formulae, R is a heterocyclic amine. This elastomer is obtained by reacting an elastomeric polymer having cyclic acid anhydride groups as the side chains with a heterocyclic amine-containing compound at a temperature at which the heterocyclic amine containing compound can chemically combine with the cyclic acid anhydride groups. The carbonyl-containing groups and the heterocyclic amine containing groups constitute pendants as the side chains of the elastomeric polymer and are chemically stably bonded to the main chain.



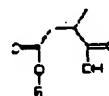
I



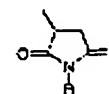
II



III



IV



V

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169527

(P2000-169527A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

特開2000-169527 (参考)

C O S F 246/00

C O S F 246/00

297/00

297/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-283469

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)

(31) 優先権主張番号 特願平10-281038

(32) 優先日 平成10年10月2日 (1998.10.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 井川 勝弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂、およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

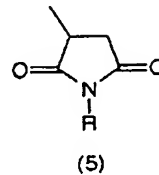
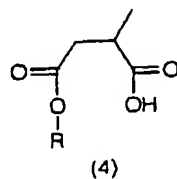
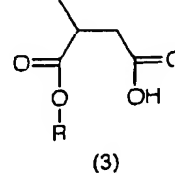
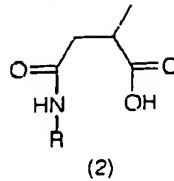
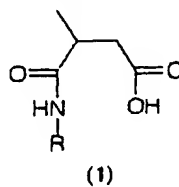
【課題】 温度変化により硬化および流動化を繰返し再現しうる新規な熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の提供。

【解決手段】 側鎖に、(i) カルボニル基含有基と、(ii) 複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマー、および、側鎖に、(i) カルボニル基含有基と、(ii) 複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂により、上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】側鎖に、(i) カルボニル基含有基と、(ii) 複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマー。

【請求項2】前記(i) カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種*



(Rは複素環アミン)

【請求項4】環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合する温度下に反応させて、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを得ることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項5】側鎖に、(i) カルボニル基含有基と、(ii) 複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂。

【請求項6】(i) カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種である請求項5に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項7】請求項3に記載の式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有する請求項5または6に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項8】環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合する温度下に反応させて、請求項5～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を得ることを特徴とする熱可塑性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化により硬化および流動化を繰返し再現しうる新規な熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマーは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有する従来の加硫ゴムに対して、物理的架橋を利用するもので

*である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項3】下記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有する請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー。

【化1】

あり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、熱可塑性樹脂と同様に加熱熔融により容易に成形加工することができる。

【0003】このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たす拘束相(ハードセグメント)となつて、ゴム成分(ソフトセグメント)の塑性変形を阻止し、温度上昇により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形するものが知られている。上記のような樹脂成分とゴム成分とを含む熱可塑性エラストマーとしては、具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体、イソブレンマルチブロック共重合体などのブロック共重合体、およびポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPM)との樹脂/ゴムブレンド物などが知られている。さらに上記のような樹脂/ゴムブレンド物中のゴム成分(EPM)を過酸化剤などで架橋したものも知られている。

【0004】上記のような公知の熱可塑性エラストマーでは、拘束相を形成するために樹脂成分を含ませているが、従来の加硫ゴムに比べるとゴム弾性が低下することは否めない。このためもし、拘束相を形成するための樹脂成分を含まなくても熱可塑性を示すような熱可塑性エラストマーが出現すれば、換言すれば、加硫ゴムに熱可塑性(流動性)を付与することができれば、従来必要とされていた混練り、予備成形、加硫などの煩雑な工程を行わなくても、簡便な加熱成形加工によりゴム弾性体を得ることができ、その産業上の利用価値は極めて高い。

【0005】ところで熱可塑性樹脂の改質方法として水素結合を利用することが知られている。たとえば特開昭

63-69864号公報には、ガラス転移点以上の温度で水素結合量（架橋）を低下させて変形させても、再びガラス転移点以下の温度に冷却すれば元の形状に復元するような形状記憶性樹脂が提案されている。好ましい具体例として、エポキシ化合物とアミン硬化剤との硬化反応時に多量の水素結合を含ませ成形することが開示されている。また樹脂の流動性改良剤として分子量の小さい化合物かあるいは流動性の大きい熱可塑性樹脂を添加したときに、耐熱性あるいは剛性が低下するのを抑制するために水素結合を利用する方法が提案されている。たとえば熱可塑性樹脂に、ヒドロキシル基を有する化合物と、該基と水素結合しうる基を有する化合物とを添加することにより熱可塑性樹脂の流動性および耐熱性を向上させる方法（特開平5-339420号公報）、あるいはカルボキシル基を有するスチレン系樹脂に、熱可塑性樹脂と、カルボキシル基と水素結合しうる官能基を有する化合物とを添加して、スチレン系樹脂の剛性および流動性を改良する方法（特開平7-331002号公報）などが開示されている。

【0006】上記のような水素結合を架橋形成に利用すれば熱可塑性エラストマーが得られることも理論上は知られているが、実用面で使用しうるものは知られていない。すなわち水素結合は化学結合に比べて結合エネルギーが小さく熱などの影響をうけて架橋崩壊しやすい。

【0007】一方、環境保護や省資源等の立場から、使用済の樹脂の再利用が要求される状況となっている。オレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂は、耐熱性と高温時の機械的強度等の改良のために、シラノール縮合反応の利用等による架橋処理を施す方法が多用されている。しかし、この、架橋処理を施して架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有さず熔融成形による再利用は不可能であるため、架橋体と熱可塑性の両立が強く求められている。特開平11-1406578号公報に、カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂に、第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物を配合したオレフィン系樹脂組成物が開示されている。この熱可塑性樹脂は、不飽和カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂に特定の水酸基含有化合物を配合することによって、低温下での架橋の形成と高温下での架橋の解離を繰り返し得る、いわゆる熱可逆架橋性のオレフィン系樹脂組成物で、架橋形成性と架橋解離性、耐熱性と熔融流動性の改良を狙ったものである。しかし、この熱可塑性樹脂組成物は、架橋形成反応速度は高いが、変性を受けていないオレフィン系樹脂に比較すると架橋解離温度がかなり高く、高温でなければ良好な熔融流動性を示さない。そこで、変性を受けていないオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すと共に、低温では架橋形成により優れた破断強度等の機械的強度を有し、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現し

得る熱可塑性樹脂が出現すれば、その産業上の利用価値、および、環境保護上の価値は極めて高い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分子内に水素結合時にドナーになりうる基とアクセプターになりうる基とを両具することにより自己架橋しうる構造を有し、サーモトロピカルな架橋・脱架橋を繰り返し再現することができるとともに、極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる充分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には優れた流動性を示す水素結合性の新規な熱可塑性エラストマーを提供することを目的とする。

【0009】さらに、分子内に水素結合時にドナーになりうる基とアクセプターになりうる基とを両具することにより自己架橋しうる構造を有し、サーモトロピカルな架橋・脱架橋を繰り返し再現することができるとともに、極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成して、優れた破断物性、耐熱性を示し、一方高温加熱時には優れた流動性を示す水素結合性の新規な熱可塑性樹脂を提供することを目的とする。

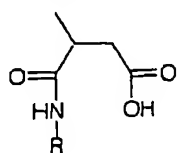
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、水素結合を利用した熱可塑性エラストマーについて研究したところ、側鎖に、カルボニル基含有基と、複素環アミン含有基とを両具するエラストマーは、サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温（使用）時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰り返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有するエラストマーは極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる充分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には優れた流動性を示すことを見出した。そしてこのような熱可塑性エラストマーは、拘束相を形成するための熱可塑性樹脂を含ませる必要がなく、従来汎用されている熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を充分に発現することが可能であることを見出して本発明を完成するに至った。

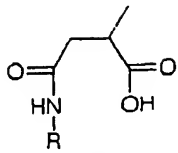
【0011】また、本発明者は、さらに、水素結合を利用した熱可塑性樹脂について研究し、側鎖に、カルボニル基含有基と、複素環アミン含有基とを両具する樹脂は、サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温（使用）時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰り返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有する樹脂は極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成して優れた破断強度等の機械的強度を発現し、一方高温加熱時には容易に優れた流動性を示すことを見出して本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明の熱可塑性エラストマーは、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなり、水素結合性であることを特徴としている。上記(i)

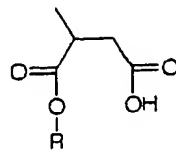
カルボニル基含有基は、環状酸無水物から導かれる基であることが好ましい。また(ii)複素環アミン含有基は、(i)カルボニル基含有基を介してエラストマー性ポリマーに結合していることが好ましい。具体的には、(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種であることが好ましい。*



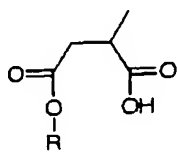
(1)



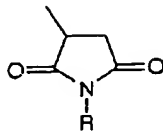
(2)



(3)



(4)



(5)

(Rは複素環アミン)

【0014】上記のような熱可塑性エラストマーは、たとえば環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させることにより製造することができる。

【0015】また、本発明の熱可塑性樹脂は、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなり、水素結合性であることを特徴としている。上記(i)カルボニル基含有基は、環状酸無水物から導かれる基であることが好ましい。また(ii)複素環アミン含有基は、(i)カルボニル基含有基を介してプラスチック性ポリマーに結合していることが好ましい。具体的には、(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種であることが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂では、側鎖として、具体的に上記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有していることが好ましい。

【0016】上記のような熱可塑性樹脂は、たとえば環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させることにより製造することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明は、下記に示す2態様を含む。

本発明の第1の態様：側鎖（分子末端も含む）に、水素結合性の(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる熱可塑性エラストマー（以下、本発明の熱可塑性エラストマ

*本発明の熱可塑性エラストマーでは、側鎖として、具体的に下記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有していることが好ましい。

【0013】

【化2】

と記す）。

本発明の第2の態様：側鎖（分子末端も含む）に、水素結合性の(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる熱可塑性樹脂（以下、本発明の熱可塑性樹脂と記す）。

【0018】ここで側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有するとは、エラストマー性ポリマーもしくはプラスチック性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常炭素）に、これらの基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。これに対して「水素結合」は、たとえば電気陰性度の高い原子どうしが水素を介して物理的に結合するものであって、その結合エネルギーは通常1~8 kcal/mol程度であって化学結合に比べて低い。

【0019】＜本発明の第1の態様＞本発明の第1の態様において主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫（架橋、硬化）用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的にたとえば、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム（EPDM、EPM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。

【0020】また樹脂成分を含む熱可塑性エラストマー（TPE）であってもよく、たとえば水添されていても

よいポリスチレン系TPE (SBS、SIS、SEBS)、ポリオレフィン系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリアミド系TPEなどであってもよい。

【0021】上記のようなエラストマー性ポリマーは、液状、固体状いずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性エラストマーを製造する際の利便性、および熱可塑性エラストマー加熱（脱架橋）時の流動性から液状ゴムであることが好ましい。また液状を示すような分子量であることが望ましく、たとえばイソブレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が10,000〜50万好ましくは10,000〜10万程度であることが望ましい。

【0022】本発明の第1の態様において、上記のようなエラストマー性ポリマーの側鎖に結合した(i)カルボニル基含有基は、水素結合性であり、具体的にカルボニル基、カルボキシル基(OH)、アミド基、エステル基、イミド基などが挙げられる。このような基を導入する化合物としては、カルボン酸およびその誘導体が特に限定されることなく挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）が挙げられる。

【0023】具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、エチルアセテートなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、キノン、アントラキノ、ナフトキノなどのケトン、グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニンなどのアミノ酸、マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレアミド、N-アセチルエタノールアミン、N、N'-ヘキサメチレンビスアセトアミド、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、マレインイミ

ド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

【0024】また(ii)複素環アミン含有基は、含窒素複素環または該複素環を含む化合物から導入される。含窒素複素環は、複素環内に水素結合性のアミノ基を含むかまたは発生する構造であればよい。このような含窒素複素環としては、たとえばピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミンなどが挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

【0025】また含窒素複素環を含む化合物は、上記のような複素環骨格を有していればよく、特に限定されないが、たとえばエラストマー性ポリマーの主鎖炭素と化学（共有）結合しうる基を有していてもよい。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、メチレン基、エチレン基、カルボン酸などが挙げられる。このような含窒素複素環を含む化合物としては、具体的に、ジビリジル、エチレンジビリジル、トリメチレンジビリジル、ジビリジリアミン、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾールウレア、ピロール-2-カルボン酸、3-メチルピラゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4(or 2)-ヒドロキシメチルピリジン、2(or 4)-(β-ヒドロキシエチル)-ピリジン、2(or 4)-(2-アミノエチル)-ピリジン、2(or 4)-アミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシピリジン、6-アザチミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シトラジン酸、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチロール-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、2-ヒドロキシトリアジン、2-アミノトリアジン、2-ヒドロキシ-5-メチルトリアジン、2-アミノ-5-メチルトリアジン、2-ヒドロキシピリミジン、2-アミノピリミジン、2-アミノピラジン、2-ヒドロキシピラジン、6-アミノプリン、6-ヒドロキシプリンなどが挙げられる。

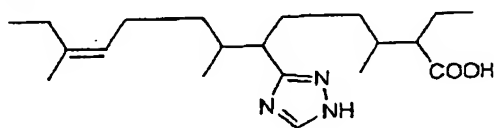
【0026】本発明の熱可塑性エラストマーは、上記のような(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを、側鎖に、かつ1分子中に有するエラストマー性ポリマーからなる。上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、エラストマー性ポリマーの側鎖にペンダントしてあって、前述したように化学的に安定な結合をしている。この際、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、互いに独立の側鎖としてポリマー主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの

側鎖を形成していてもよい。このように(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖が形成される場合には、主鎖との結合のみならず、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とも化学的に結合している。この(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とは何らかの結合を介して結合しているもよい。

【0027】(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が、エラストマー性ポリマーの主鎖に独立に結合した熱可塑性エラストマーの一例として、イソブレンゴムの側鎖に、(i)カルボニル基含有基としてカルボキシル基と(ii)複素環アミン含有基として1,2,4-トリアゾールとが結合した熱可塑性エラストマー(A)の構造を模式的に以下に示す。

【0028】

【化3】

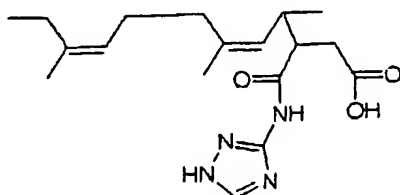


(A)

【0029】また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性エラストマーの一例として、エラストマー性ポリマーがイソブレンゴムであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンが3-アミノ-1,2,4-トリアゾールから導かれる基である熱可塑性エラストマー(B)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性エラストマー(B)は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールと、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0030】

【化4】



(B)

【0031】本発明の第1の態様では、上記のうちでも、(i)カルボニル基含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物、特に無水マレイン酸から導かれる基が好ましい。

【0032】(ii)複素環アミン含有基としては、好ましくは骨格中に2以上の窒素を有する複素環、さらに好ましくは3以上の窒素を有する複素環、特に好ましくはトリアゾール環から導かれる基が好ましい。具体的に3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メチロール-1,2,4-トリアゾールなどから導かれる基が好ましい。

【0033】また上記に熱可塑性エラストマー(B)として示されるように、主鎖に(i)カルボニル基含有基を介して(ii)複素環アミン含有基が結合して一側鎖を形成した構造のものが好ましい。

(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とが一側鎖を形成する構造では、(ii)複素環アミン含有基と前記(i)カルボニル基含有基中のカルボニル基とで、アミド、エステル、およびイミドの少なくとも1種の結合、あるいはこの少なくとも1種の結合とカルボキシル基とが形成されていることが好ましい。特に環状酸無水物と、(ii)複素環アミン含有基との結合により形成される側鎖は、アミド、エステル、またはイミドとともにカルボキシル基を有している。このような結合、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例を以下に示す(アミド：下記式(1)、(2)、エステル：下記式(3)、(4)、イミド：下記式(5))。

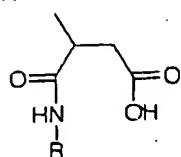
【0034】

【化5】

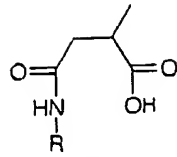
(7)

12

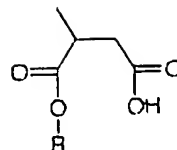
11



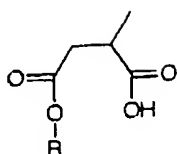
(1)



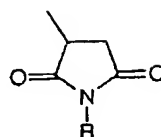
(2)



(3)



(4)

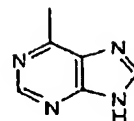
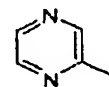
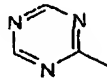
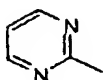
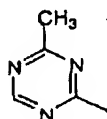
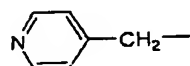
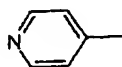
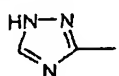


(5)

(Rは複素環アミン)

【0035】上記にRで示される複素環アミンとして
は、特に限定されないが、たとえば

*【化6】



などが挙げられる。

【0036】また(i)カルボニル基含有基が環状酸無水物から導かれる基であるか、および/または(ii)複素環アミン含有基がトリアゾール化合物から導かれる基であるときには、これらの基が主鎖に独立に結合したものが好ましい。

【0037】上記のような本発明の熱可塑性エラストマーは、エラストマー性ポリマーの側鎖に、上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する構造とすることができればその製法は特に限定されない。たとえばエラストマー性ポリマー製造時に、該ポリマーの主鎖を形成するモノマーと、上記基を導入する共重合モノマーとを共重合させて、側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する構造の熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、また予め重合などにより主鎖(エラストマー性ポリマー)を形成し、次いで(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を導入する化合物でグラフト変性してもよい。

【0038】本発明の熱可塑性エラストマーのうちでも、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基の両方の基を一側鎖中に有するものは、たとえば(i)カルボニル基含有基で変性されたエラストマーを、(ii)複素環アミン含有基を導入する化合物と反応させて、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を結合させることにより得ることができる。

(i)カルボニル基含有基を有する変性エラストマーは、

たとえばブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で、窒素雰囲気下、1時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得ることができる。

【0039】このような変性エラストマーとして市販品を利用することもでき、たとえば側鎖にカルボニル基含有基を有するエラストマーとして、LIR-410M(クラレ製)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム、LIR-410(クラレ製)などのカルボキシル変性イソプレンゴム、クライナック110、-221、-231(ポリサー製)などのカルボキシル変性ニトリルゴム、CPIB(日石化学(株)製)、HRPIB(日石化学ラボ試作品)などのカルボキシル変性ポリブテン、ニクレル(三井デュボンポリケミカル(株)製)、ユカロン(三菱化学社製)などを挙げることができる。

【0040】また予め(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を導入する化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。上記のような各製法においては、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMRスペクトルなどの常套の分析手段で確認することができる。

【0041】本発明の第1の態様では、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマー(主鎖)の側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有

30

40

50

基の基を結合させることが好ましく、特に環状酸無水物基を側鎖に有する変性エラストマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度下に反応させることが好ましい。この反応により、酸無水物は開環してもよい。

【0042】複素環アミン含有化合物が化学的結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常、室温～150℃程度である。より具体的に、たとえば無水マレイン酸変性イソブレンゴムと、複素環アミン含有化合物としての3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとの反応では、反応温度が120℃程度であると、無水マレイン酸と3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが化学的に結合して、前記式(A)中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成するが、カルボニル基がカルボキシ基のときは、反応温度は同じでも3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールは、カルボキシ基あるいはエラストマー主鎖とのいずれとも水素結合することはあっても、化学的に結合することは困難である。反応時間は、通常3～5時間程度である。

【0043】次に、本発明の第2の態様について説明する。

<本発明の第2の態様>本発明の第2の態様は、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂である。本発明の第2の態様において主鎖となるプラスチック性ポリマーは、一般的に熱可塑性樹脂として公知の合成高分子である。このようなプラスチック性ポリマーとしては、具体的にたとえば、低密度・中密度・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのエステル等の他単量体との共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレンの単独重合体（ポリプロピレン、PP）、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等のα-オレフィンとの共重合体、プロピレンと、イソブレン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン等のジエン化合物等の他単量体との共重合体等のプロピレン系樹脂、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等のα-オレフィンの単独重合体や共重合体、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンとのグラフト重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル、スチレンとの共重合体（AS樹脂）、一般用ポリスチレン、耐衝撃用ポリスチレン等

のスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらの中でも、特に、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂といったオレフィン系樹脂が、耐熱性、機械的強度の向上、接着性付与に優れるという理由から好ましい。

【0044】上記のようなプラスチック性ポリマーは、分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂を製造する際の利便性、および熱可塑性樹脂加熱（脱架橋）時の流動性から、その分子量は、例えば、ポリプロピレンでは、数平均分子量が1000～500000であると好ましい。

【0045】本発明の第2に態様において、上記のようなプラスチック性ポリマーの側鎖に結合した(i)カルボニル基含有基は、水素結合性であり、具体的にカルボニル基、カルボキシ基、アミド基、エステル基、イミド基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては、カルボン酸およびその誘導体が特に限定されることなく挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）が挙げられる。

【0046】カルボン酸化合物、カルボン酸誘導体の具体例としては、本発明の第1の態様において、カルボン酸化合物、カルボン酸誘導体の具体例として例示した化合物と同様の化合物が例示される。

【0047】また(ii)複素環アミン含有基は、含窒素複素環または該複素環を含む化合物から導入される。含窒素複素環は、複素環内に水素結合性のアミノ基を含むかまたは発生する構造であればよい。このような含窒素複素環としては、たとえば、本発明の第1の態様において、含窒素複素環として例示した化合物と同様の化合物が例示される。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

【0048】また含窒素複素環を含む化合物は、上記含窒素複素環として例示されるような複素環骨格を有していればよく、特に限定されないが、たとえばプラスチック性ポリマーの主鎖炭素と化学（共有）結合しうる基を有していてもよい。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、メチレン基、エチレン基、カルボン酸などが挙げられる。このような含窒素複素環を含む化合物としては、本発明の第1の態様において、含窒素複素環を含む化合物の具体例として例示した化合物と同様の化合物が例示される。

【0049】本発明の熱可塑性樹脂は、上記のような(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを、側鎖に、かつ1分子中に有するプラスチック性ポリ

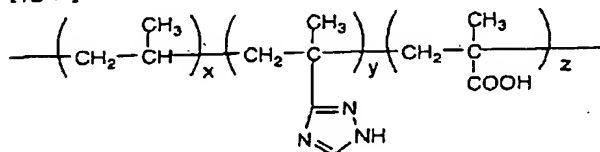
15

マーからなる。上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、プラスチック性ポリマーの側鎖にペンダントしてあって、前述したように化学的に安定な結合をしている。この際、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、互いに独立の側鎖としてポリマー主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成していてもよい。このように(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖が形成される場合には、主鎖との結合のみならず、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とも化学的に結合している。この(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とは何らかの結合を介して結合していてもよい。

【0050】(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が、プラスチック性ポリマーの主鎖に独立に結合した熱可塑性樹脂の一例として、ポリプロピレンの側鎖に、(i)カルボニル基含有基としてカルボキシル基と(ii)複素環アミン含有基として1, 2, 4-トリアゾルとが結合した熱可塑性樹脂(C)の構造を模式的に以下に示す。

【0051】

【化7】



(C)

(式中、 $x = 40 \sim 99$ 、 8 、 $y = 0$ 、 $1 \sim 30$ 、 $z = 0$ 、 $1 \sim 30$ である。)

【0052】また互いに異なる基を介してプラスチック性ポリマーの主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性樹脂の一例として、プラスチック性ポリマーがポリプロピレンであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンが3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールから導かれる基である熱可塑性樹脂(D)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性樹脂(D)は、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールと、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0053】

【化8】

10

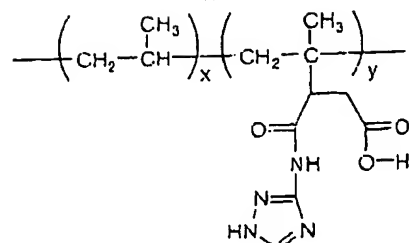
20

30

40

50

16



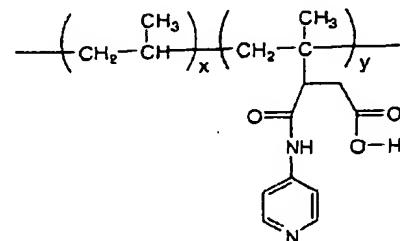
(D)

(式中、 $x = 70 \sim 99$ 、 9 、 $y = 0$ 、 $1 \sim 30$ である。)

【0054】また、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性樹脂のさらなる例として、プラスチック性ポリマーがポリプロピレンであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンがアミノピリジン(γ-体)から導かれる基である熱可塑性樹脂(E)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性樹脂(E)は、アミノピリジン(γ-体)と、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0055】

【化9】



(E)

(式中、 $x = 70 \sim 99$ 、 9 、 $y = 0$ 、 $1 \sim 30$ である。)

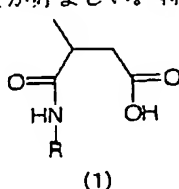
【0056】本発明の第2の態様では、上記のうちでも、(i)カルボニル基含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物、特に無水マレイン酸から導かれる基が好ましい。

【0057】(ii)複素環アミン含有基としては、好ましくは骨格中に2以上の窒素有する複素環、さらに好ましくは3以上の窒素有する複素環、特に好ましくはトリアゾール環から導かれる基が好ましい。具体的に3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチロール-1, 2, 4-トリア

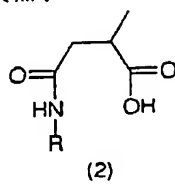
ゾールなどから導かれる基が好ましい。

【0058】また上記に熱可塑性樹脂 (D)、(E) として示されるように、主鎖に (i) カルボニル基含有基を介して (ii) 複素環アミン含有基が結合して一側鎖を形成した構造のものが好ましい。

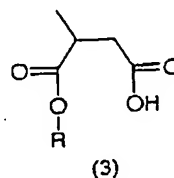
(i) カルボニル基含有基と (ii) 複素環アミン含有基とが一側鎖を形成する構造では、(ii) 複素環アミン含有基と前記 (i) カルボニル基含有基中のカルボニル基とで、アミド、エステル、およびイミドの少なくとも 1 種の結合、あるいはこの少なくとも 1 種の結合とカルボキシル基とが形成されていることが好ましい。特に環状酸無水*



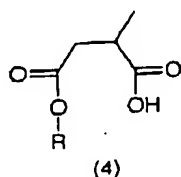
(1)



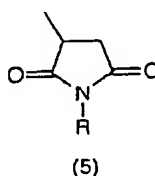
(2)



(3)



(4)



(5)

(Rは複素環アミン)

【0060】上記に R で示される複素環アミンとしては、特に限定されないが、たとえば本発明の第 1 の態様において、式 (1) ~ (5) 中の R で示される複素環アミンとして例示された基と同様の基が例示される。

【0061】また (i) カルボニル基含有基が環状酸無水物から導かれる基であるか、および/または (ii) 複素環アミン含有基がトリアゾール化合物から導かれる基であるときには、これらの基が主鎖に独立に結合したものが好ましい。

【0062】上記のような本発明の熱可塑性樹脂は、プラスチック性ポリマーの側鎖に、上記 (i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基を有する構造とすることができればその製法は特に限定されない。たとえばプラスチック性ポリマー製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、側鎖に (i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基を有する構造の熱可塑性樹脂を直接製造してもよく、また予め重合などにより主鎖 (プラスチック性ポリマー) を形成し、次いで (i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

【0063】本発明の熱可塑性樹脂のうちでも、(i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基の両方の基を一側鎖中に有するものは、たとえば (i) カルボニル基含有基で変性されたプラスチック性ポリマーを、(i)

*物と、(ii) 複素環アミン含有基との結合により形成される側鎖は、アミド、エステル、またはイミドとともにカルボキシル基を有している。このような結合、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例として、本発明の第 1 の態様において、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例として (アミド：下記式 (1)、(2)、エステル：下記式 (3)、(4)、イミド：下記式 (5)) 例示した結合と同様の結合が挙げられる。具体例を下記に示す。

【0059】

【化 10】

i) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物と反応させて、(i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基を結合させることにより得ることができる。

(i) カルボニル基含有基を有する変性プラスチック性ポリマーは、たとえば、ポリプロピレンなどの α -オレフィンと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で、窒素雰囲気下、1 時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得ることができる。

【0064】また予め (i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物同士を結合させた後、プラスチック性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。上記のような各製法においては、プラスチック性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR スペクトルなどの常套の分析手段で確認することができる。

【0065】本発明の第 2 の態様では、上記のうちでも予め形成されたプラスチック性ポリマー (主鎖) の側鎖に (i) カルボニル基含有基および (ii) 複素環アミン含有基の基を結合させることが好ましく、特に環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度下に反応させることが好ましい。この反応により、酸無水物は開環しても

19

よい。複素環アミン含有化合物が化学的結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常、室温～150℃程度である。

【0066】このような変性プラスチック性ポリマーとして市販品を利用することもでき、たとえば側鎖にカルボニル基含有基を有するプラスチック性ポリマーとして、ユーメックス1010（三洋化成工業社製）などの無水マレイン酸変性ポリプロピレンや、AR201（三井デュボンポリケミカル（株）製）等のエチレン・エチル・アクリレート樹脂の無水マレイン酸変性物、ボンダイNX8030（住友化学社製）等のエチレン・アクリル酸エステル・無水マレイン酸の三元共重合体などを挙げることができる。

【0067】より具体的に、たとえば無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、複素環アミン含有化合物としての3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとの反応では、反応温度が150～180℃程度であると、無水マレイン酸と3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが化学的に結合して、前記式（D）中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成する。反応時間は、通常0.5～2時間程度である。また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、複素環アミン含有化合物としてのアミノピリジン（ γ -体）との反応では、反応温度が150～180℃程度であると、無水マレイン酸とアミノピリジンとが化学的に結合して、前記式（E）中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成する。反応時間は、通常0.5～2時間程度である。

【0068】次に、本発明の熱可塑性エラストマー、及び、本発明の熱可塑性樹脂の水素結合による自己架橋について説明する。上記のような本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、水素結合により自己架橋することができる。水素結合時には、側鎖のうち(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基のいずれがドナー（陽子供与体）あるいはアクセプター（陽子受容体）として作用してもよいが、通常、(ii)複素環アミン含有基は、複素環中のアミンがアクセプターとして、(i)カルボキシル基含有基の $\text{O}-\text{H}$ （ドナー）と水素結合する。このような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有する本発明の熱可塑性エラストマーでは、さらにエラストマー性ポリマーの主鎖が水素結合に関与することもある。また、このような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有する本発明の熱可塑性樹脂では、さらにプラスチック性ポリマーの主鎖が水素結合に関与することもある。

【0069】具体的に上記(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有する本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂では、水素結合を（ドナー） $-\text{H}\cdots$ （アクセプター）で示すとき、少なくとも $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ で示さ

れる水素結合が可能である。このような水素結合は、分子間で生じて、分子内で生じてよい。たとえば前記構造（B）で示される熱可塑性エラストマー、前記構造（D）、（E）で示される熱可塑性樹脂では、(ii)複素環アミン含有基の環内アミノ基と他側鎖のカルボキシル基と水素結合すると推測される。

【0070】上記のような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の水素結合はサーモトロピカルであって、常温使用時には架橋構造を形成し、高温加熱時には脱架橋して流動性を示す。しかもこの架橋・脱架橋を繰返し再現することが可能である。従って、本発明の熱可塑性エラストマーでは、従来の過酸化合物などによる化学的加硫ゴムでは現実的に不可能であったゴムの熔融によるリサイクル利用を容易に行うことができる。また架橋によりエラストマー性ポリマーのコールドフロー性を防止することができる。また、本発明の熱可塑性樹脂では、従来の有機過酸化物の配合、放射線の照射、あるいはシラノール縮合反応の利用等による架橋処理を施した架橋体、さらには、カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂と、第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物からなる、熱可逆架橋性ではあるが、架橋解離温度が特に高い（約230℃）、オレフィン系樹脂組成物では現実的に不可能であった、熱可塑性樹脂の熔融によるリサイクル利用を容易に行うことができる。

【0071】本発明の熱可塑性エラストマーおよび本発明の熱可塑性樹脂は、特定の基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有することによって、架橋性が高く、架橋物は優れた耐熱性を示し、使用時には安定な水素結合を保持することができる。すなわち使用に耐えうる高温まで水素結合を保持している。具体的にたとえば前記（B）で示されるような熱可塑性エラストマーでは、水素結合の崩壊温度は100℃以上であり、常温では極めて安定的に水素結合を形成している。前記（D）で示されるような熱可塑性樹脂では、水素結合の崩壊温度は110～150℃であり、常温では極めて安定的に水素結合を形成し、使用に耐えうる高温まで水素結合を保持している。なお水素結合の有効な形成は、ゲル化現象（粘度の上昇）の観察によって確認することができ、また水素結合の崩壊は、粘度の低下（流動性の増大）あるいは硬度の低下として観察される。

【0072】また本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂は上記のような特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有することにより、水素結合（架橋）時の硬化性と、高温での水素結合崩壊（脱架橋）時の粘度の低下との固-液変化が大きく、リサイクル性に優れている。すなわち耐熱温度を超

える高温加熱時には極端に柔らかくなり、130℃程度以上になると流動性が著しく大きくなり、リサイクル利用が容易となる。特に本発明の熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂の主鎖であるプラスチック性ポリマーが側鎖を有さず変性されていない場合の、成形温度程度の温度で容易に良好な熔融流動性が発現される。従って、再成形、リサイクルが容易である。また、水素結合する基を有しており、各種被着体との接着性が高いという特徴も有している。

【0073】このような本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の効果は、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有することによって発現されるものであり、特に複素環アミンは環構造を形成していないアミンに比べて容易に水素結合するためであると考えられる。

【0074】なお本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーにおいて、(ii)複素環アミン含有基に代えて、複素環構造以外のアミン化合物から導かれる基を有する場合には、水素結合が弱く、熱可塑性エラストマーは液状のままである。また本発明の熱可塑性エラストマーでは、従来の熱可塑性樹脂を拘束相とする熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を発現しやすいが、特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基による架橋密度などを適切に選択することにより、従来の過酸化合物などによる化学的加硫ゴムに匹敵する十分な機械強度、ゴム弾性を発現することができる。架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量などにもよって異なり一概にはいえないが、架橋時には十分なゴム弾性と優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。たとえばイソプレン、ブタジエンなどの共役ジエン系ゴムを主鎖とするときには、側鎖基(i)および(ii)をそれぞれ0.1～30重量%程度、好ましくは1～10重量%程度の量で含有することが望ましい。(i)および(ii)は、通常、(i)/(ii)モル比で0.5～2程度であればよい。

【0075】また、本発明の第2の態様に係る熱可塑性樹脂において、(ii)複素環アミン含有基に代えて、複素環構造以外のアミン化合物から導かれる基を有する場合には、水素結合が弱く、変性を受けていない熱可塑性樹脂と同等以下の耐熱性・強度である。本発明の熱可塑性樹脂では、特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基による架橋密度などを適切に選択することにより、優れた機械強度を有することができる。架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量などにもよって異なり一概にはいえないが、架橋時には優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。たとえばポリプロピレンを主鎖とするときには、側鎖基(i)カル

ボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基をそれぞれモノマーユニット基準で、0.1～30モル%程度、好ましくは1～10モル%程度の量で含有することが望ましい。(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、通常、(i)/(ii)モル比で0.5～2程度であればよい。

【0076】上記のような本発明の熱可塑性エラストマーは、種々の用途への利用が可能である。たとえばゴム弾性を活用して、種々の加硫ゴム用途に利用することができる。またホットメルト接着剤中に含ませると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。ゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出時の流れおよびコールドフローを防止することができる。

【0077】本発明の熱可塑性樹脂は、種々の用途への利用が可能であり、例えば、ホットメルト接着剤、フィルム、繊維、各種複合材、塗料、シール材等として利用することができる。特に、本発明の熱可塑性樹脂は、側鎖に特定基、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを導入することにより、変性を受けていない一般のポリプロピレン等の熱可塑性樹脂に比べ、接着剤として使用した場合、接着性が向上する。さらに、本発明の熱可塑性樹脂を用いることにより、ホットメルト接着剤、コーティング剤等の耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。また、流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂に含ませると、押出時の流れおよびコールドフローを防止することができる。

【0078】

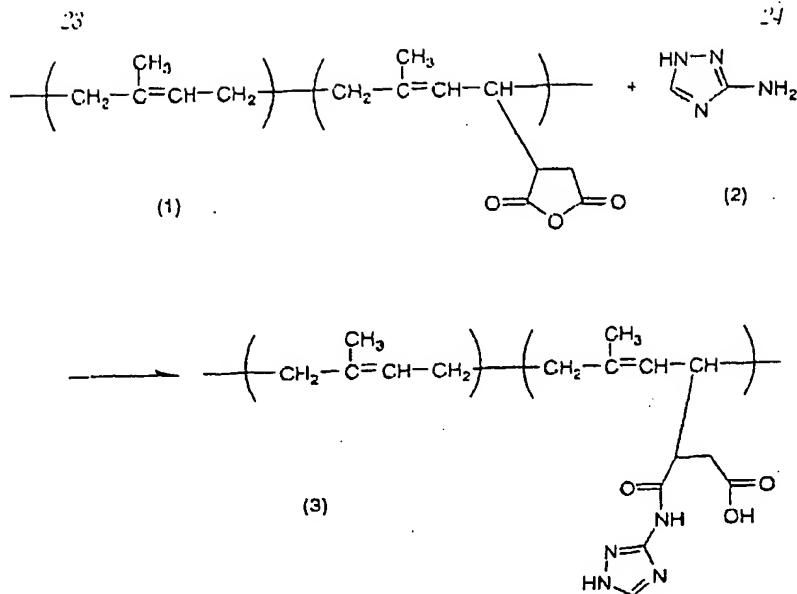
【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】＜側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーの合成＞

(実施例1) 変性率4重量%の無水マレイン酸変性液状イソプレンゴム(1)(クラレ、LIR-410M)161.08g(無水マレイン酸骨格換算で0.0829モル)に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール6.97g(2)(0.0829モル)を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。均一溶液になったことを確認した後、一昼夜放置することによりゲル状の反応物(3)を得た。この反応を¹H-NMRスペクトルの測定により確認した。

【0080】

【化11】



【0081】無水マレイン酸変性液状イソブレンゴム
(1)の¹H-NMRスペクトルを図1に、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール(2)の¹H-NMRスペクトルを図2に、反応生成物(3)の¹H-NMRスペクトルを図3に示す。¹H-NMRスペクトルは、270 MHz、室温で測定した。ゲル状反応生成物(3)は、CDCl₃に溶解して測定した。

【0082】3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール(2)(図2)と、反応生成物(3)の¹H-NMRスペクトル(図3)から、明らかなように、図2中の3-位に結合したアミノ基の2H(δ=1.9 ppm)が、無水マレイン酸との結合により図3中では消失し、δ=2.9 ppmにアミドのピークと、δ=8.3 ppmにカルボキシル基のピークが確認され、無水マレイン酸と3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが結合していることが確認された。

【0083】実施例で得られた熱可塑性エラストマー

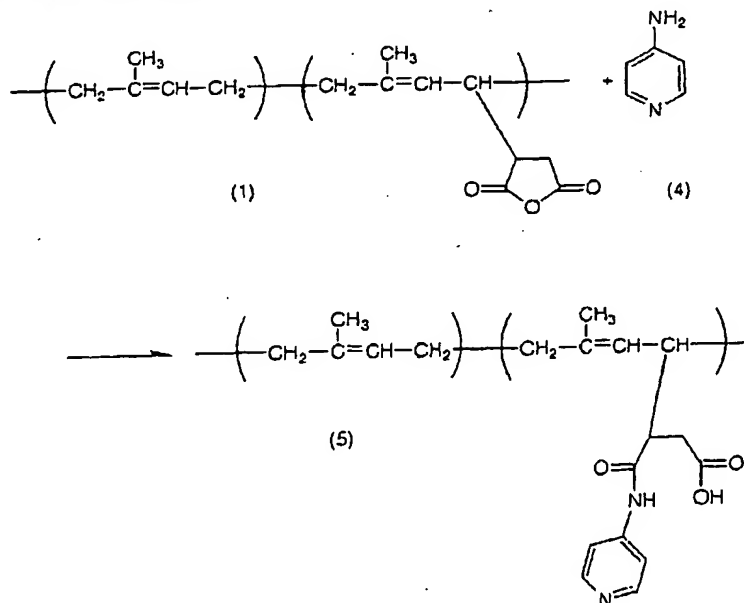
(3)の流動性を示す温度(流出開始温度)を測定することにより、水素結合性を評価した。結果を表1に示す。

＜流出開始温度の測定＞流出開始温度は、高化式フローテスターを用いて測定した。キャピラリー(D=1 mm、長さ=10 mm)に試料を詰めて、10 MPaの圧力下、1℃/minで温度を上昇させ、試料がキャピラリーから流れ始める温度を測定した。

【0084】(実施例2)実施例1において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-アミノピリジン(4)(0.0829モル)を加えた以外は、実施例1と同様にして、下記の反応を行い、ゲル状の反応物(5)を得た。¹H-NMRスペクトルは、270 MHz、室温で測定した。ゲル状反応生成物(5)は、CDCl₃に溶解して測定した。

【0085】

【化12】



【0086】 4-アミノピリジン (4) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 4 に、反応生成物 (5) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 5 に示す。実施例 1 と同様に、4-アミノピリジン (4) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中のピリジンの 2-位に結合したアミノ基の 2H ($\delta = 1.1$ ppm) が、無水マレイン酸との結合により消失し、 $\delta = 2.9$ ppm 付近にアミドのピークと、 $\delta = 8.7$ ppm にカルボキシル基のピークが確認され、無水マレイン酸と 4-アミノピリジンとが結合していることが確認された。熱可塑性エラストマー (5) の流出開始温度を測定することにより、水素結合性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0087】 (実施例 3) 実施例 1 において、反応温度を 150℃ に変え、この温度で 3 時間加熱撹拌した以外は、実施例 1 と同様にして、下記の反応を行い、ゲル状の反応物 (6) を得た。このゲル状の反応物 (6) の流出開始温度を表 1 に示す。

【0088】 (実施例 4) 実施例 1 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-ヒドロキシピリジン (0.0829 モル) を加えた以外は、実

施例 1 と同様に反応を行い、ゲル状の反応物 (7) を得た。このゲル状の反応物 (7) の流出開始温度を表 1 に示す。

【0089】 (実施例 5) 実施例 1 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-メチロールピリジン (0.0829 モル) を加えた以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、ゲル状の反応物 (8) を得た。このゲル状の反応物 (8) の流出開始温度を表 1 に示す。

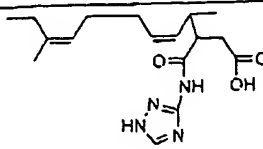
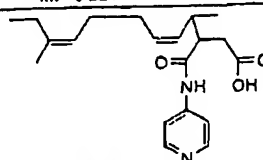
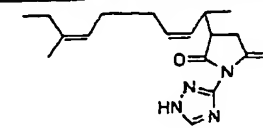
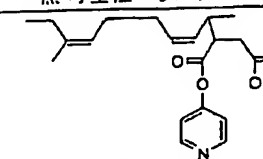
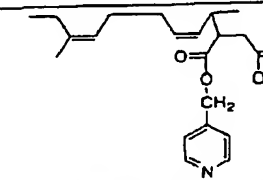
10 【0090】 (比較例 1) 実施例 1 で用いた、無水マレイン酸変性液状イソブレンゴム (1) (クラレ、LIR-410M) の流出開始温度を表 1 に示す。

【0091】 (比較例 2) 実施例 1 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、炭素数 3~18 の α -オレフィンを用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行ったが、ゲル状の反応物は得られず、エラストマーは液状のままであった。

【0092】

【表 1】

表1

		流出開始温度
実施例1	 熱可塑性エラストマー(3)	110℃
実施例2	 熱可塑性エラストマー(5)	68℃
実施例3	 熱可塑性エラストマー(6)	134℃
実施例4	 熱可塑性エラストマー(7)	73℃
実施例5	 熱可塑性エラストマー(8)	42℃
比較例1	LIR-410M	室温以下
比較例2	LIR-410MとC ₃ H ₇ -C ₁₈ H ₃₇ との反応物	室温以下

【0093】＜側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(i)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂の合成＞

(実施例6)変性率3.8モル%の無水マレイン酸変性ポリプロピレン(酸価:52mmg/KOH、重量平均分子量約30000(GPC法)、三洋化成工業社製、ユメックス1010)100重量部に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール3.9重量部(無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、0.5当量)を加え、卓上小型ニーダー機にて170℃で0.5時間加熱混合した。均一になったことを確認した後、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度(流出開始温度)を測定することにより、水素結合性を評価した。評価方法は実施例1～5における方法と同様である。また、ストランド形状を観察した。得られたストランドを用いて、破断強度を測定した。結果を表2に示す。

【0094】＜ストランド形状＞前述の流出開始温度測

定の条件にて、流出したストランドの形状を目視にて評価した。表中、○はストランドの表面が滑らかであったことを、×はストランドがボソボソであったことを示す。

＜破断強度＞前述の流出開始温度測定条件にて、流出したストランドを用いて、引張速度50mm/分で引張試験をし、破断強度を測定した。

【0095】(実施例7)実施例6において、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの配合量を3.9重量部に代えて7.8重量部(無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、1.0当量)とした以外は、実施例6と同様に反応を行い、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度(流出開始温度)を測定することにより、水素結合性を評価した。また、ストランド形状、破断強度を測定し、評価した。結果を表2に示す。

【0096】(実施例8)実施例6において、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの配合量を3.9重量部

に代えて 1.1, 7 重量部 (無水マレイン酸から誘導される基 1 当量に対し、1.5 当量) とした以外は、実施例 6 と同様に反応を行い、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度 (流出開始温度) を測定することにより、水素結合性を評価した。また、ストランド形状、破断強度を測定し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0097】 (比較例 3) 実施例 6 で用いた、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (三洋化成工業社製、ユメックス 1010) の流出開始温度を表 2 に示す。

【0098】 (比較例 4) 実施例 6 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、ヘキサンジオール* 2

表 2

	比較例			実施例		
	3	4	5	6	7	8
無水マレイン酸変性 ポリプロピレン アミノトリアゾール (当量)	100	100	100	100	100	100
ヘキサンジオール (当量)		2.8 (0.5)	5.5 (1.0)	3.9 (0.5)	7.8 (1.0)	11.7 (1.5)
流出開始温度 [°C]	127	130	132	134	136	135
ストランド形状	○	×	×	○	○	○
破断強度 [MPa]	2.9	×	×	4.1	4.2	4.5

化合物の単位は重量部である。() 内は当量である。

×: 測定不可であったことを表す。

【0101】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマーは、分子内に自己架橋しうる特定構造の水素結合性基を有し、常温での架橋硬化と、加熱による流動性の発現とを繰返し再現しうる。該熱可塑性エラストマーは、水素結合によりゴム弾性体となりうるとともに、高温まで水素結合を形成しており、耐熱性に優れ、コールドフローしにくい。また耐熱温度を超える高温加熱時には脱架橋により著しい流動性を示し、成形、加工することができリサイクル利用が容易である。この熱可塑性エラストマーは新規であって、種々の用途への利用が可能である。本発明の熱可塑性樹脂は、分子内に自己架橋しうる特定構造の水素結合性基を有し、常温での架橋硬化と、加熱による流動性の発現とを繰返し再現しうる。本発明の熱可塑性樹脂は、高温まで水素結合を形成しており、優れた破断強度を有し、耐熱性に優れ、コールドフローしにくい。

*-ール 2, 8 重量部 (無水マレイン酸から誘導される基 1 当量に対し、0.5 当量) を用いた以外は、実施例 6 と同様に反応を行ったが、得られた反応物は表面がボソボソで、引張試験に供することのできるストランドが得られなかった。

【0099】 (比較例 5) 実施例 6 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、ヘキサンジオール 5, 5 重量部 (無水マレイン酸から誘導される基 1 当量に対し、1.0 当量) を用いた以外は、実施例 6 と同様に反応を行ったが、比較例 5 と同様に引張試験に供することのできるストランドが得られなかった。

【0100】

また耐熱温度を超える加熱時には脱架橋により著しい流動性を示す。著しい流動性を示す温度は、変性を受けていないオレフィン系樹脂の成形温度程度という比較的低温の加熱温度で十分であり、容易に成形、加工することができ、リサイクル利用が容易である。この熱可塑性樹脂は新規であって、種々の用途への利用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 無水マレイン酸変性液状イソブレンゴムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

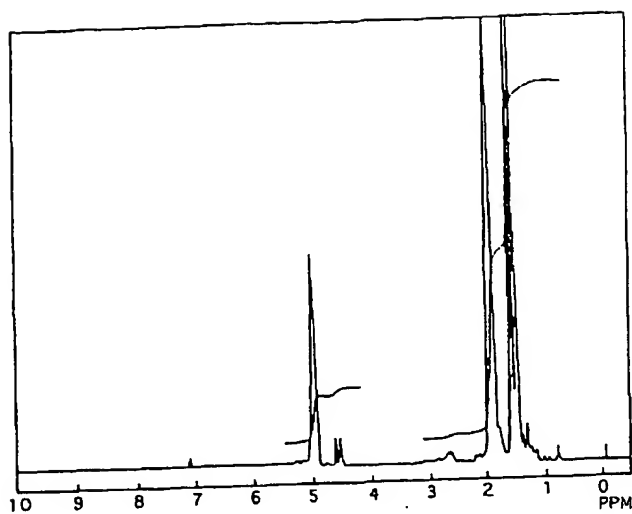
【図 2】 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

【図 3】 熱可塑性エラストマー (3) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

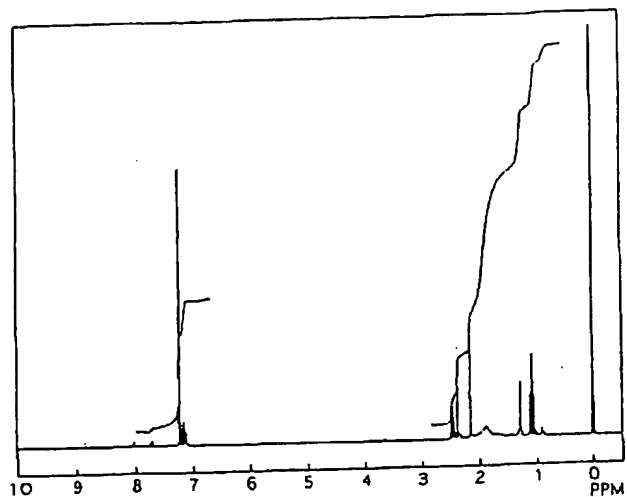
【図 4】 4-アミノ-ピリジンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

【図 5】 熱可塑性エラストマー (5) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

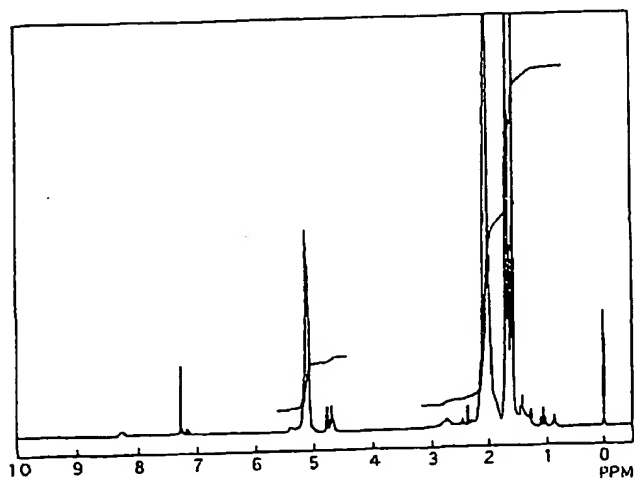
【図1】



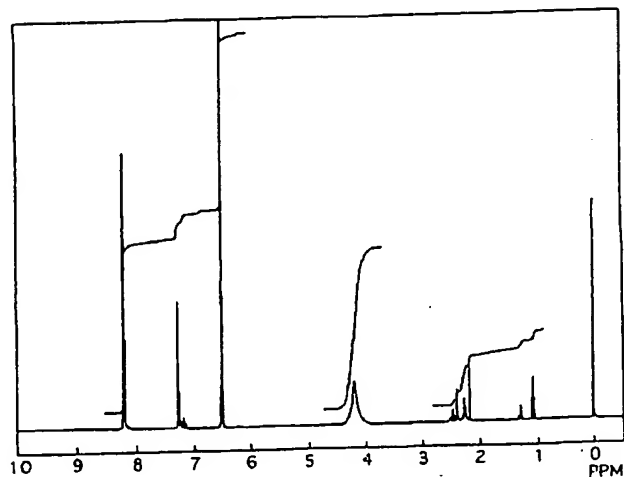
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

